

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C07D 301/16</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/24726</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Mai 2000 (04.05.00)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08079</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Oktober 1999 (26.10.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 49 527.7 27. Oktober 1998 (27.10.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTT, Christian [DE/DE]; Kleine Gailergasse 1, D-67346 Speyer (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD OF EPOXIDIZING OLEFINS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR EPOXIDIERUNG VON OLEFINEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method of epoxidizing olefins with percarboxylic acid in a reaction mixture consisting of an aqueous phase and an organic phase. According to said method, the percarboxylic acid in the aqueous phase is formed in situ from hydrogen peroxide and a carboxylic acid or a carboxylic acid anhydride and the olefins in the organic phase are dissolved in an organic solvent. The epoxidation is carried out in several steps. Each step is carried out with a fresh aqueous phase each and after each step the aqueous phase is removed.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen mit Percarbonsäure in einer Reaktionsmischung aus einer wäßrigen Phase und einer organischen Phase, wobei die Percarbonsäure in der wäßrigen Phase in situ aus Wasserstoffperoxid und einer Carbonsäure oder einem Carbonsäureanhydrid gebildet wird und die Olefine in der organischen Phase in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorliegen, wobei die Epoxidierung in mehreren Schritten durchgeführt wird, wobei jeder Schritt mit jeweils einer frischen wäßrigen Phase durchgeführt und nach jedem Schritt die wäßrige Phase abgetrennt wird.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

## Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen mit in situ gebildeten Percarbonsäuren in einem zweiphasigen Reaktionssystem.

Epoxide olefinisch ungesättigter Verbindungen stellen eine bedeutende Zwischenproduktklasse dar. Die Epoxidierung der Olefine erfolgt in einem seit langem bekannten Verfahren durch Umsetzung der Olefine mit Percarbonsäuren, die in situ aus Wasserstoffperoxid und Carbonsäuren erzeugt werden können. Der an der Stelle der olefinischen Doppelbindung gebildete Oxiranring kann unter Ringöffnung mit einer Vielzahl von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen reagieren und eröffnet eine umfangreiche Folgechemie.

Die Reaktivität der Epoxide führt in den Verfahren nach dem Stand der Technik zur Bildung von Nebenprodukten. So reagieren Epoxide in Gegenwart von Wasser und Carbonsäuren zu Glykolen bzw. deren Mono- und Diester, wobei die Öffnung des Oxiranringes säurekatalysiert verläuft. Problematisch ist dabei, daß auch die Bildung der Percarbonsäure säurekatalysiert ist, weshalb oft in Gegenwart von Mineralsäuren als Katalysatoren gearbeitet wird.

In DE-B 1 230 005 ist ein Verfahren zur Epoxidierung von linearen alpha-Olefinen offenbart, in dem als Epoxidierungsreagens wasser- und mineralsäurefreie Peressigsäure eingesetzt wird und in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Aceton, Methylacetat oder Ethylacetat gearbeitet wird. Nachteilig sind die langen Reaktionszeiten von mehreren Stunden, der unvollständige Olefinumsatz und der hohe Anteil an Nebenprodukten,

insbesondere an Glykolmonoester. Auch ist das verwendete Epoxidierungsreagens teuer.

5 In DE-C 195 19 887 wird ein Verfahren zur Epoxidierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit in situ hergestellter Percarbonsäure beschrieben, wobei mit Wasser als alleinigem Lösungsmittel und in Gegenwart von Inhibitoren gearbeitet wird. Über die genaue Zusammensetzung der Produktmischung werden keine Angaben gemacht.

10 Aus DE-A 15 68 016 ist ein Verfahren bekannt, bei dem alpha-Olefine in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel mit einer in der wäßrigen Phase in situ gebildeten Percarbonsäure epoxidiert werden, wobei das Reaktionsgemisch in der Weise gerührt wird, daß eine einzige Phasengrenzfläche aufrecht erhalten wird. Diese Verfahrensführung erfordert sehr lange Reaktionszeiten.

15 In EP-A 0 032 989 ist ein Verfahren zur Epoxidierung von alpha-Olefinen mit in situ gebildeter Perameisensäure beschrieben, bei dem in Abwesenheit eines Lösungsmittels und einer Katalysatorsäure gearbeitet wird. Die Epoxidierung nach diesem Verfahren erfordert eine lange Gesamtreaktionszeit. Auch ist trotz  
20 der langen Reaktionszeit der Olefinumsatz unbefriedigend.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen bereitzustellen, bei dem nach kurzen Reaktionszeiten ein quantitativer Umsatz erzielt und Produkte hoher Reinheit erhalten werden.

25 Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen mit Percarbonsäure in einer Reaktionsmischung aus einer wäßrigen Phase und einer organischen Phase, wobei die Percarbonsäure in der wäßrigen Phase in situ aus Wasserstoffperoxid und einer Carbonsäure oder einem Carbonsäureanhydrid  
30 gebildet wird und die Olefine in der organischen Phase in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorliegen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidierung in mehreren Schritten durchgeführt wird,

wobei jeder Schritt mit jeweils einer frischen wäßrigen Phase durchgeführt und nach jedem Schritt die wäßrige Phase abgetrennt wird.

Olefine im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die eine oder  
5 mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen sind beispielsweise lineare oder verzweigte Mono- und Diolefine mit 6 bis 30 C-Atomen, ungesättigte, gegebenenfalls hydroxy-substituierte Fettsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen und 1 bis 5 Doppelbindungen, deren Ester bzw. Triglyceride sowie ungesättigte Alkohole mit 6 bis 24 C-Atomen  
10 und 1 bis 3 Doppelbindungen. Auch Polyalkene und Terpene sind Olefine im Sinne der vorliegenden Erfindung. Die Olefine können neben der oder den Doppelbindungen weitere funktionelle Gruppen aufweisen, die unter den Reaktionsbedingungen nicht oder nur langsam mit dem Lösungsmittel oder dem Epoxidierungsreagens reagieren. Beispielsweise können die Olefine Heteroatome,  
15 wie einen Ether-Sauerstoff, enthalten, oder mit Hydroxygruppen, Carbonsäuregruppen, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Carbonsäureester-, Lactam- oder Lactongruppen, aromatischen Resten oder Halogenatomen substituiert sein. Das eingesetzte Olefin kann bereits Epoxidgruppen, Ketogruppen oder cyclische Carbonatgruppen aufweisen.

20

Geeignete Olefine sind beispielsweise Mono- oder Diolefine mit 6 bis 30, bevorzugt 10 bis 24 C-Atome, besonders bevorzugt 12 bis 18 C-Atome, die verzweigt oder unverzweigt sein können. Verzweigte Olefine können auch an den Doppelbindungen verzweigt sein. Es können sowohl cis- als auch trans-Isomere  
25 eingesetzt werden. Beispiele sind 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, 3-Methyl-1,3-pentadien, 2-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 1-Hepten, 3-Hepten, 1-Octen, 4-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen. Bevorzugt sind lineare Olefine, beispielsweise die oben genannten linearen Olefine, von denen solche mit  
30 endständiger Doppelbindung (lineare alpha-Olefine) besonders bevorzugt sind. Von den linearen alpha-Olefinen sind solche mit geradzahlgiger Anzahl von C-Atomen wegen ihrer leichten Verfügbarkeit aus petrochemischen Prozessen besonders bevorzugt.

Geeignete Olefine sind ferner cyclische Olefine, wie Cyclohexen, Cycloocten, Cyclooctadien, Cyclodecen und Cyclododecen sowie deren substituierte Vertreter, beispielsweise substituierte Cyclohexene wie 1,3-Dimethylcyclohexen, 1,4-Dimethylcyclohexen oder 1-Ethylcyclohexen.

Geeignete Olefine sind ferner Terpene, Terpenalkohole sowie weitere Naturstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen, wie Steroide. Diese können neben den olefinischen Doppelbindungen weitere funktionelle Gruppen wie Hydroxy- oder Ketogruppen aufweisen. Beispiele sind 2-Caren, delta-3-Caren, alpha-Pinen, beta-Pinen, Verbenol, Myrtenol, cis-Jasmon, Dihydrocarveol, alpha-Terpinen, gamma-Terpinen, alpha-Ionon, beta-Ionon, Limonen, Carvon, Citronellinsäure, trans-Vacceninsäure, Geraniol, Farnesol, Phytol, Citronellol, Ergosterol, Myrcen, Squalen und Camphen.

Geeignete Olefine sind auch ungesättigte Fettsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen mit 1 bis 5 Doppelbindungen, die gegebenenfalls mit Hydroxygruppen substituiert sein können, beispielsweise Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Linolenelaidinsäure, Linoelaidinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Undecyleinsäure, oder Ricinolsäure. Geeignete Olefine sind auch die Ester der ungesättigten Fettsäuren, insbesondere deren Triglyceride, wie sie in tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen vorkommen, beispielsweise in Sojaöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Rapsöl, Rüböl, Erdnußöl, Palmöl, Kokosöl, Ricinusöl, Rindertalg, Schweineschmalz und Fischöl. Geeignete Olefine sind ferner ungesättigte Fettalkohole mit 1 bis 3 Doppelbindungen, wie Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Arachidonalkohol.

Bevorzugte Olefine sind auch Polyalkylene wie Polyisobuten.

Die Olefine liegen in einem organischen Lösungsmittel gelöst vor. Geeignete organische Lösungsmittel bilden mit dem Epoxidierungsreagenz aus einer Carbonsäure und wäßriger Wasserstoffperoxidlösung ein zweiphasiges Reaktionssystem aus. Geeignete organische Lösungsmittel sind daher mit Wasser

nicht mischbar oder mit Wasser nur begrenzt mischbare organische Lösungsmittel. Die organischen Lösungsmittel werden in einer Menge eingesetzt, bei der es zur Ausbildung einer von der wäßrigen Phase getrennten organischen Phase kommt. Daher sind mit Wasser vollständig mischbare Lösungsmittel nicht  
5 geeignet.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind weiterhin gegenüber wäßriger Wasserstoffperoxidlösung, Carbonsäuren und Percarbonsäuren und insbesondere gegenüber den gebildeten Epoxiden inert. Bevorzugte Lösungsmittel weisen eine  
10 zu Wasser, Wasserstoffperoxidlösung bzw. der wäßrigen Carbonsäurelösung deutlich verschiedene Dichte auf.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind mit Wasser zumindest begrenzt mischbar. Vorzugsweise weist das organische Lösungsmittel bei 25°C ein  
15 Wasseraufnahmevermögen von mindestens 0,1 und höchstens 10 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,1 und höchstens 5 mol-%, insbesondere mindestens 0,2 und höchstens 2 mol-%, speziell mindestens 0,2 und höchstens 1,0 mol-%.

20 Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe wie Pentane, Hexane, Heptane, Octane, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, Methylcyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Trichlorethan, Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Chlorbenzol und  
25 Dichlorbenzole, ferner aliphatische und alicyclische Ether wie Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran und Dioxan. Besonders bevorzugt sind wegen ihres ausreichend hohen, aber begrenzten Wasseraufnahmevermögens und ihrer geringen Reaktivität aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Chlorbenzol, Toluol, ortho-, meta- und para-  
30 Xylol, Ethylbenzol und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform und Chlorbenzol. Das Gewichtsverhältnis Olefin : Lösungsmittel liegt im allgemeinen im Bereich von 1 : 100 bis 10 : 1, bevorzugt von 1:10 bis 2:1, besonders bevorzugt von 5:1 bis 1:1.



Die Percarbonsäure wird in der wäßrigen Phase in situ aus einer Carbonsäure oder einem Carbonsäureanhydrid und wäßriger Wasserstoffperoxidlösung gebildet.

Geeignete Carbonsäuren sind Carbonsäuren, die bei der Reaktionstemperatur in der wäßrigen Phase zumindest teilweise löslich sind, wie mit Wasser zumindest teilweise mischbare aliphatische, araliphatische und aromatische Carbonsäuren. Beispiele sind Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Phenylelessigsäure, Trifluoressigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, meta-Chlorbenzoesäure und Phthalsäure. Es können auch Carbonsäureanhydride, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, eingesetzt werden. Bevorzugte Carbonsäuren weisen in Wasser eine hohe Löslichkeit und in den eingesetzten organischen Lösungsmitteln eine geringe Löslichkeit auf. Besonders bevorzugte Carbonsäuren sind mit Wasser unbegrenzt mischbar. Bevorzugt sind beispielsweise aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 3 C-Atomen wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure. Bevorzugt ist ferner Maleinsäureanhydrid. Besonders bevorzugt sind Essigsäure und Ameisensäure, insbesondere bevorzugt ist Ameisensäure.

Als Wasserstoffperoxidlösung wird im allgemeinen eine 3 bis 95 gew.-%ige, bevorzugt eine 10 bis 90 gew.-%ige, besonders bevorzugt eine 30 bis 85 gew.-%ige, insbesondere eine 50 bis 80 gew.-%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt.

Die Epoxidierung wird in mehreren Schritten durchgeführt, wobei in jedem Schritt mit einer frischen wäßrigen Phase gearbeitet wird. Es kann, bezogen auf jeweils einen Schritt, die gesamte Carbonsäuremenge auf einmal oder nur ein Teil der Carbonsäure vorgelegt und gegebenenfalls der Rest der Carbonsäure und die Wasserstoffperoxidlösung portionsweise oder kontinuierlich zugegeben werden. Vorzugsweise wird nach der ersten Variante verfahren, wobei es besonders bevorzugt ist, die gesamte Carbonsäuremenge vorzulegen und die Wasserstoffperoxidlösung kontinuierlich zulaufen zu lassen. Die wäßrige Phase wird in jedem Schritt, vorzugsweise durch Rühren, in der organischen Phase unter Tröpfchenbildung dispergiert.

Das Molverhältnis der pro Schritt eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid und Carbonsäure ist (bezogen auf Monocarbonsäuren) liegt allgemein im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt von 10 : 1 bis 1 : 2, besonders bevorzugt von 5 : 1 bis 1 : 2, insbesondere bevorzugt von 2 : 1 bis 1 : 2. Dieses Verhältnis kann von Schritt zu Schritt unterschiedlich sein.

Das Molverhältnis der in allen Schritten insgesamt eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid zu der eingesetzten Olefinmenge ist im allgemeinen mindestens stöchiometrisch, das heißt (bezogen auf Monoolefine) mindestens 1 : 1, bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 1.

Vorzugsweise wird die Epoxidierung in zwei bis vier Schritten, besonders bevorzugt in drei oder vier Schritten durchgeführt. Die pro Schritt eingesetzte Wasserstoffperoxidmenge kann gleichbleiben oder variieren. Bevorzugt wird die pro Schritt eingesetzte Wasserstoffperoxidmenge mit zunehmendem Olefinumsatz abnehmen. Die pro Schritt eingesetzte Carbonsäuremenge kann ebenfalls gleichbleiben oder variieren. Bevorzugt wird die pro Schritt eingesetzte Carbonsäuremenge mit zunehmendem Olefinumsatz von Schritt zu Schritt abnehmen, insbesondere dann, wenn auch die pro Schritt eingesetzte Wasserstoffperoxidmenge von Schritt zu Schritt abnimmt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Schritt eine bezüglich Olefin stöchiometrische Menge Wasserstoffperoxid, d. h. pro Mol olefinische Doppelbindungen ein Mol Wasserstoffperoxid, und in jedem weiteren Schritt eine geringere Menge, insgesamt jedoch nicht mehr als zwei Mol, besonders bevorzugt nicht mehr als 1,5 Mol Wasserstoffperoxid, eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird im ersten Schritt eine bezüglich Olefin unterstöchiometrische Menge Wasserstoffperoxid, bevorzugt pro Mol olefinischer Doppelbindung 0,5 Mol Wasserstoffperoxid, und in jedem

weiteren Schritt eine geringere Menge, insgesamt jedoch nicht mehr als 1,5 Mol, besonders bevorzugt nicht mehr als 1,2 Mol Wasserstoffperoxid, eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Epoxidierung derart durchgeführt, daß nach dem ersten Schritt im allgemeinen 30 bis 90 %, bevorzugt 30 bis 70 % des Olefins umgesetzt sind. Wird das erfindungsgemäße Verfahren in mindestens drei Schritten durchgeführt, so ist der Olefinumsatz nach dem zweiten Schritt im allgemeinen 50 bis 95 %, bevorzugt 60 bis 90 %. Der Fortgang der Reaktion kann gaschromatographisch oder titrimetrisch, beispielsweise durch Bestimmung der Iodzahl oder des Epoxidgehaltes, verfolgt werden und ein Epoxidierungsschritt bei Erreichen eines bestimmten Umsatzes durch Phasentrennung abgebrochen werden.

Nach jedem Schritt wird die wäßrige Phase abgetrennt und durch eine frische wäßrige Phase ersetzt. Dabei ist nicht unbedingt erforderlich, daß die Percarbonsäure und/oder Wasserstoffperoxid vollständig abreagiert haben. Dies ist aber im Sinne einer effizienten Ausnutzung der Persäure gewünscht.

Die Epoxidierungsreaktion wird vorzugsweise bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Umsetzungstemperatur richtet sich nach der Kettenlänge des Olefins und beträgt im allgemeinen von 60 bis 100 °C. Die Reaktion kann in üblichen Reaktionsapparaten, wie einem Rührkessel oder einer Rührkesselskaskade, mit üblichen Einrichtungen zur Phasentrennung durchgeführt werden. Die Reaktion wird bevorzugt unter Rückfluß durchgeführt, wobei der eingesetzte Kondensator für eine ausreichende Wärmeabfuhr sorgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So ist die Gesamtreaktionszeit der Epoxidierungsreaktion kurz. Sie beträgt, bei einem Umsatz von mindesten 95 Gew.-% Olefin, bevorzugt von mindestens 98 Gew.-%, im allgemeinen < 10 h, bevorzugt < 7 h, besonders bevorzugt < 5 h. Dabei beträgt die Reaktionszeit pro Schritt bevorzugt < 1 h.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Epoxid hoher Reinheit gebildet. Im allgemeinen ist der Epoxidgehalt des Rohproduktes, bezogen auf eingesetztes Olefin, > 90 mol-%, bevorzugt > 95 mol-%. Der Gehalt an Glykol ist im allgemeinen < 5 Gew.-%, bevorzugt < 2 Gew.-%, der Gehalt an weiteren  
5 Nebenbestandteilen, wie den Glykolmonoestern und Diestern der eingesetzten Carbonsäuren, im allgemeinen insgesamt < 5 mol-%, bevorzugt < 2 mol-%.

Durch den Austausch der wäßrigen Phase werden eine ausreichend hohe Carbonsäurekonzentration und Wasserstoffperoxidkonzentration in der wäßrigen  
10 Phase aufrecht erhalten, so daß auf den Einsatz von Mineralsäuren als Katalysatoren für die Peroxidbildung verzichtet werden.

Durch das Arbeiten in einem zweiphasigen Reaktionssystem werden einerseits Folgereaktionen der in der organischen Phase vorliegenden Epoxide mit Wasser  
15 oder den in der wässrigen Phase vorliegenden Carbonsäure, beispielsweise die säurekatalysierte Ringöffnung des Oxiranrings unter Bildung von Glykolen, Monoestern und Diestern, weitgehend unterbunden. Durch die Reduzierung der Carbonsäuremenge in der wäßrigen Phase mit fortschreitendem Olefinumsatz kann die Gefahr der Bildung von Folgeprodukten zusätzlich verringert werden.

20

Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels mit ausreichend hoher Polarität (Wasseraufnahmevermögen) wird andererseits ein effektiver Transport der Percarbonsäure in die organische Phase und damit eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet.

25

Das erhaltene Produkt kann, gegebenenfalls nach Abdestillieren des Lösungsmittels, ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet werden. Bei Verwendung von beispielsweise Toluol als organischem Lösungsmittel und Ameisensäure als Carbonsäure werden gegebenenfalls vorhandene Spuren von  
30 Ameisensäure und Wasser als Azeotrop herausgeschleppt, so daß ein weitgehend trockenes und säurefreies Produkt resultiert. Entsprechendes gilt für die Systeme Toluol/Essigsäure/Wasser, Xylol/Essigsäure/Wasser, Xylol/Ameisensäure/Wasser

und Dichlormethan/Ameisensäure/Wasser. Bei sehr hohen Anforderungen an die Produktreinheit kann eine Feindestillation im Vakuum durchgeführt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

5

## Beispiele

### Beispiel 1

- 10 In einem 2 l-Kolben werden 336 g 1-Dodecen (2,0 mol), 800 g Toluol, 46 g konzentrierter Ameisensäure (99 Gew.-%, 1,0 mol) vorgelegt und auf 90°C erwärmt. Zu der intensiv gerührten Mischung werden in einem ersten Schritt über einen Zeitraum von 20 min 136 g Wasserstoffperoxidlösung (50 Gew.-%, 2,0 mol) zugetropft, anschließend wird noch 20 min weitergerührt. Die wäßrige
- 15 Phase wird abgetrennt. Im zweiten bis vierten Schritt werden die angegebenen Mengen Ameisensäure auf einmal zugegeben und die angegebenen Mengen Wasserstoffperoxid (Konzentrationen und Temperatur wie oben) über einen Zeitraum von jeweils 5 min zugetropft, jeweils 20 min weitergerührt und die wäßrige Phase anschließend abgetrennt.

20

2. Schritt: 0,5 mol Ameisensäure und 0,5 mol Wasserstoffperoxid;  
3. und 4. Schritt: jeweils 0,3 mol Ameisensäure und 0,3 mol Wasserstoffperoxid;  
Es wird ein Rohprodukt folgender Zusammensetzung erhalten (in GC-Flächen-  
%): 1,2-Epoxydodecan 93,2 %, 1-Dodecen 1,1 %, 1,2-Dodecandiol 2,1 %, 1,2-  
25 Dodacandiolmonoformylester und 1,2-Dodecandioldiformylester 1,6 %.

### Beispiel 2

- In einem 1 l-Kolben werden 168 g 1-Dodecen (1,0 mol), 400 g Dichlormethan, 96  
30 g konzentrierter Ameisensäure (99 Gew.-%, 1,5 mol) vorgelegt und auf 90°C erwärmt. Zu der intensiv gerührten Mischung werden in einem ersten Schritt über einen Zeitraum von 5 min 102 g Wasserstoffperoxidlösung (50 Gew.-%, 1,5 mol) zugetropft, anschließend wird noch 45 min weitergerührt. Die wäßrige Phase

wird abgetrennt. Im zweiten und dritten Schritt werden die angegebenen Mengen Ameisensäure auf einmal zugegeben und die angegebenen Mengen Wasserstoffperoxid (Konzentrationen und Temperatur wie oben) über einen Zeitraum von jeweils 5 min zugetropft, jeweils 45 min weitergerührt und die

5 wäßrige Phase anschließend abgetrennt.

2. Schritt: 0,5 mol Ameisensäure und 0,5 mol Wasserstoffperoxid;

3. Schritt: 0,3 mol Ameisensäure und 0,3 mol Wasserstoffperoxid;

Es wird ein Rohprodukt mit 94,5 Gew.-% 1,2-Epoxydodecan erhalten.

### 10 Beispiel 3

In einem 5 l-Kolben werden 2295,3 g Polyisobuten 1000 (3,0 mol), 1200 g Toluol, 92 g konzentrierter Ameisensäure (99 Gew.-%, 2,0 mol) vorgelegt und auf 90°C erwärmt. Zu der intensiv gerührten Mischung werden in einem ersten Schritt

15 über einen Zeitraum von 40 min 136 g Wasserstoffperoxidlösung (50 Gew.-%, 2,0 mol) zugetropft, anschließend wird noch 45 min weitergerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt. Im zweiten Schritt werden 0,5 mol Ameisensäure auf einmal zugegeben, 0,5 mol Wasserstoffperoxid (Konzentrationen und Temperatur wie oben) über einen Zeitraum von 20 min zugetropft, 60 min weitergerührt und

20 die wäßrige Phase anschließend abgetrennt. Das Epoxid wird in quantitativer Ausbeute erhalten.

### Beispiel 4:

25 In einem 5 l-Reaktor werden 2295,3 g Polyisobuten 1000 (3,0 mol), 1200 g Toluol, 92 g konzentrierter Ameisensäure (99 Gew.-%, 2,0 mol) vorgelegt und auf 90°C erwärmt. Zu der intensiv gerührten Mischung werden in einem ersten Schritt über einen Zeitraum von 40 min 136 g Wasserstoffperoxidlösung (50 Gew.-%, 2,0 mol) zugetropft, anschließend wird noch 60 min weitergerührt. Die wäßrige

30 Phase wird abgetrennt. Im zweiten Schritt werden 46 g (1,0 mol) Ameisensäure auf einmal zugegeben, 68 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid (Konzentrationen und Temperatur wie oben) über einen Zeitraum von 20 min zugetropft, 60 min

weitergerührt und die wäßrige Phase anschließend abgetrennt und die organische Phase im Vakuum eingeeengt. Das Epoxid wird in quantitativer Ausbeute erhalten.

#### Beispiel 5:

5 In einem 10 l-Reaktor werden 2295,3 g Polyisobuten 1000 (3,0 mol), 983,7 g Mihagol<sup>®</sup>M (ein Gemisch aus C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> n-Paraffinen), 92 g konzentrierter Ameisensäure (99 Gew.-%, 2,0 mol) vorgelegt und auf 90°C erwärmt. Zu der intensiv gerührten Mischung werden in einem ersten Schritt über einen Zeitraum  
10 von 20 min 136 g Wasserstoffperoxidlösung (50 Gew.-%, 2,0 mol) zugetropft, anschließend wird noch 60 min weitergerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt. Im zweiten Schritt werden 46 g (1,0 mol) Ameisensäure auf einmal zugegeben, 1,0 mol Wasserstoffperoxid (Konzentrationen und Temperatur wie oben) über einen Zeitraum von 10 min zugetropft, 60 min weitergerührt und die  
15 wäßrige Phase anschließend abgetrennt. Anschließend werden zu der organischen Phase 300 ml Toluol zugegeben und es wird zur Entfernung von Wasser und Ameisensäure destilliert. Schließlich wird die organische Phase im Vakuum eingeeengt. Das Epoxid wird in quantitativer Ausbeute erhalten.

#### 20 Vergleichsbeispiel V1:

168 g 1-Dodecen (1,0 mol) werden vorgelegt und mit 92 g konzentrierter Ameisensäure (99 Gew.-%, 2,0 mol) gemischt. Zu der intensiv gerührten Mischung werden bei 90 °C 81,6 g Wasserstoffperoxid (50 Gew.-%, 1,2 mol)  
25 über einen Zeitraum von 15 min zugetropft, anschließend wird bei 90 °C noch 2 h lang intensiv weitergerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Titration der Persäure/Peroxidmenge verfolgt. Nach beendeter Reaktion werden die Phasen bei 80 °C getrennt und die organische Phase gaschromatographisch analysiert.

30 Es werden 209 g eines niedrig schmelzenden farblosen Feststoffes folgender Zusammensetzung (in GC-Flächen-%) erhalten: 1,2-Dodecandiol 73,4 %, 1,2-Dodecandiol-1-monoformylester 9,8 %, 1,2-Dodecandiol-2-monoformylester 15,9 %, 1,2-Dodecandioldiformylester 0,9 %.

## Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Epoxidierung von Olefinen mit Percarbonsäure in einer Reaktionsmischung aus einer wäßrigen Phase und einer organischen Phase, wobei die Percarbonsäure in der wäßrigen Phase in situ aus Wasserstoffperoxid und einer Carbonsäure oder einem Carbonsäureanhydrid gebildet wird  
10 und die Olefine in der organischen Phase in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorliegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidierung in mehreren Schritten durchgeführt wird, wobei jeder Schritt mit jeweils einer frischen wäßrigen Phase durchgeführt und nach jedem Schritt die wäßrige Phase  
15 abgetrennt wird.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasseraufnahmevermögen des organischen Lösungsmittels bei 25 °C mindestens 0,1 und höchstens 10 mol-% beträgt.  
20
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus Benzol, Toluol, ortho-, meta- und para-Xylol, Ethylbenzol und halogenierten Kohlenwasserstoffen.
  - 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure bzw. das Carbonsäureanhydrid ausgewählt sind aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Maleinsäureanhydrid.
  5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die  
30 Carbonsäure Ameisensäure ist.
  6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß lineare alpha-Olefine mit 6 bis 30 C-Atomen epoxidiert werden.



7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die pro Schritt eingesetzte Wasserstoffperoxidmenge von Schritt zu Schritt abnimmt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die pro Schritt eingesetzte Säuremenge von Schritt zu Schritt abnimmt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidierung in mindestens drei Schritten derart durchgeführt wird, daß nach  
10 dem ersten Schritt 30 bis 70 % und nach dem zweiten Schritt 50 bis 90 % des Olefins umgesetzt sind.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, die Epoxidierung bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 60 bis 100 °C  
15 durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Polyisobuten expoxidiert wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/08079

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D301/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 584 390 A (DIEKELMANN ET. AL.) 22 April 1986 (1986-04-22) column 3, line 31 - line 60; claims; figures 1-8; examples	1-11
Y	EP 0 032 990 A (DEGUSSA) 5 August 1981 (1981-08-05) page 6, line 11 - line 22; claims; examples	1-11
Y	US 4 647 678 A (ECKWERT ET. AL.) 3 March 1987 (1987-03-03) column 3, line 51 - line 62; claims; examples	1-11
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2000

Date of mailing of the international search report

15/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 940-2040, Tx. 91 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 940-9016

Authorized officer

Helps, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. nal Application No  
PCT/EP 99/08079

G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 15 68 016 A (ASHLAND OIL AND REFINING CO. ) 2 July 1965 (1965-07-02) cited in the application page 14, line 1 -page 15, line 3; claims; examples; tables 1-4	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Application No

PCT/EP 99/08079

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4584390	A	22-04-1986	DE 3320219 A AT 50570 T WO 8404920 A EP 0144387 A IT 1176229 B JP 4061869 B JP 60501457 T	06-12-1984 15-03-1990 20-12-1984 19-06-1985 18-08-1987 02-10-1992 05-09-1985
EP 0032990	A	05-08-1981	DE 3002785 B JP 56110681 A	27-05-1981 01-09-1981
US 4647678	A	03-03-1987	DE 3447864 A AT 49758 T BR 8506590 A CA 1244043 A CN 1007980 B EP 0186895 A JP 6006583 B JP 61161273 A	10-07-1986 15-02-1990 09-09-1986 01-11-1988 16-05-1990 09-07-1986 26-01-1994 21-07-1986
DE 1568016	A	16-04-1970	GB 1111206 A NL 6609243 A US 3404163 A	 03-01-1967 01-10-1968

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern nationales Abkürzungen

PCT/EP 99/08079

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D301/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 584 390 A (DIEKMANN ET. AL.) 22. April 1986 (1986-04-22) Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 60; Ansprüche; Abbildungen 1-8; Beispiele	1-11
Y	EP 0 032 990 A (DEGUSSA) 5. August 1981 (1981-08-05) Seite 6, Zeile 11 - Zeile 22; Ansprüche; Beispiele	1-11
Y	US 4 647 678 A (ECKWERT ET. AL.) 3. März 1987 (1987-03-03) Spalte 3, Zeile 51 - Zeile 62; Ansprüche; Beispiele	1-11
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

7. März 2000

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 840-2040, Tx. 81 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 840-8018

Bevollmächtigter Beauftragter

Helps, I

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

### Internationales Alderzeichen

**PCT/EP 99/08079**

**C<sub>1</sub>(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DE 15 68 016 A (ASHLAND OIL AND REFINING CO. ) 2. Juli 1965 (1965-07-02)  in der Anmeldung erwähnt  Seite 14, Zeile 1 -Seite 15, Zeile 3;  Ansprüche; Beispiele; Tabellen 1-4</p>	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Innen :ales Akzidenzzeichen  
PCT/EP 99/08079

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4584390 A	22-04-1986	DE 3320219 A	06-12-1984
		AT 50570 T	15-03-1990
		WO 8404920 A	20-12-1984
		EP 0144387 A	19-06-1985
		IT 1176229 B	18-08-1987
		JP 4061869 B	02-10-1992
		JP 60501457 T	05-09-1985
EP 0032990 A	05-08-1981	DE 3002785 B	27-05-1981
		JP 56110681 A	01-09-1981
US 4647678 A	03-03-1987	DE 3447864 A	10-07-1986
		AT 49758 T	15-02-1990
		BR 8506590 A	09-09-1986
		CA 1244043 A	01-11-1988
		CN 1007980 B	16-05-1990
		EP 0186895 A	09-07-1986
		JP 6006583 B	26-01-1994
		JP 61161273 A	21-07-1986
DE 1568016 A	16-04-1970	GB 1111206 A	
		NL 6609243 A	03-01-1967
		US 3404163 A	01-10-1968